(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出顧公開番号 特開2002-293719 (P2002-293719A)

(43)公開日 平成14年10月9日(2002.10.9)

(51) Int.Cl.7

酸別記号

FΙ

テーマコード(参考)

A61K 7/06

7/08

A 6 1 K 7/06

4 C 0 8 3

7/08

審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全 6 頁)

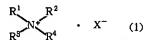
(21)出願番号	特願2001-96998(P2001-96998)	(71)出願人	000000387
			旭電化工業株式会社
(22)出顧日	平成13年3月29日(2001.3.29)		東京都荒川区東尾久7丁目2番35号
		(72)発明者	津島 康宏
			東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電
			化工業株式会社内
		(72)発明者	白井 博明
			東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電
			化工業株式会社内
		(74)代理人	1===7.777.7.7=7=7.7
		(2) (2) (弁理士 吉田 勝広 (外2名)
			最終頁に続く
		1	

(54) 【発明の名称】 毛髪処理剤組成物

(57)【要約】

【課題】 毛髪に与える柔軟性、しっとり感、なめらか さ等のコンディショニング性に優れ、更に安全性や生分 解性に優れた毛髪処理剤組成物を提供すること。

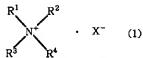
【解決手段】(A)成分として、下記の一般式(1)で 表わされるカチオン性界面活性剤及び、



(B) 成分として、ポリペプチド、蛋白質、ポリアミノ酸、又はこれらのN-アシル化物、エステル化物、若しくは加水分解物及び/又は(C) 成分として、カチオン性水溶性高分子を含有する毛髪処理剤組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 成分として、下記の一般式(1)



(式中、 R^1 は水素原子、メチル基、エチル基、ヒドロキシエチル基又はシクロヘキシル基を表わし、 R^2 はメチル基、エチル基、ヒドロキシエチル基又はシクロヘキシル基を表わし、 R^3 はメチル基、エチル基、ヒドロキシエチル基又はシクロヘキシル基又は $-C_2H_4OCOR^5$ 世しくは $-C_2H_4NHCOR^6$ で表わされる基を表わし、 R^4 は $-C_2H_4OCOR^5$ 又は $-C_2H_4NHCOR^6$ で表わされる基を表わし、 R^5 及び R^6 は炭化水素基を表わし、Xはアニオン性原子又はアニオン性基を表わす。)で表わされるカチオン性界面活性剤;及び、

(B) 成分として、ポリペプチド、蛋白質、ポリアミノ酸、又はこれらのN-アシル化物、エステル化物、若しくは加水分解物;及び/又は、(C)成分として、カチオン性水溶性高分子を含有することを特徴とする毛髪処理剤組成物。

【請求項2】 (B) 成分が、加水分解コラーゲン、カゼイン、N-ラウロイル加水分解コラーゲン、又は部分N-アシル化ポリリジンである請求項1に記載の毛髪処理剤組成物。

【請求項3】 (C) 成分が、カチオン化セルロース、カチオン化グアーガム、ビニルピロリドン・ジメチルアミノメタクリレート共重合体4級化物、又はアジピン酸・ジメチルアミノヒドロキンプロピルジエチレントリアミン共重合体である請求項1に記載の毛髪処理剤組成物。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、毛髪に与える柔軟性、しっとり感、なめらかさ等のコンディショニング性に優れ、更に安全性、生分解性に優れた、ヘアリンス、ヘアトリートメント、ヘアコンディショニング等の毛髪 処理剤組成物に関する。

[0002]

【従来の技術】従来よりヘアリンス、ヘアトリートメント、ヘアコンディショナー等の毛髪処理剤組成物においては、毛髪に対するコンディショニング性(使用時の柔軟性、しっとり感、なめらかさ等)を付与するために、塩化ステアリルトリメチルアンモニウム、塩化ジオレイルジメチルアンモニウム等の、アルキル基のみを有するアルキル型の第4級アンモニウム塩を含むものが使われていた。しかしながら、これら従来の第4級アンモニウム塩は、生分解性が悪いために、人体に対する安全性の問題や、処理後の残存物が河川等の自然界に放出された場合、ほとんど生分解されず、環境に対する負荷が大き

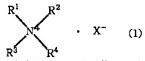
いという問題がある。また、アルキル基以外の基を有する第4級アンモニウム塩を含む毛髪処理剤組成物も提案されているが(特開平6-178928号公報、特開平9-301936号公報、特開平9-110814号公報、特開平9-278728号公報、特開平10-298149号公報、特開平10-53796号公報等)、これらも、柔軟性付与効果や生分解性のいずれにおいても満足できるものではなかった。

[0003]

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、毛髪に与える柔軟性、しっとり感、なめらかさ等のコンディショニング性に優れ、更に安全性や生分解性に優れた毛髪処理剤組成物を提供することにある。

[0004]

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、(A)成分として、下記の一般式(1)



(式中、 R^1 は水素原子、メチル基、エチル基、ヒドロキシエチル基又はシクロヘキシル基を表わし、 R^2 はメチル基、エチル基、ヒドロキシエチル基又はシクロヘキシル基を表わし、 R^3 はメチル基、エチル基、ヒドロキシエチル基又はシクロヘキシル基又はシクロヘキシル基又は $-C_2H_4$ OCOR 5若しくは $-C_2H_4$ NHCOR で表わされる基を表わし、 R^4 は $-C_2H_4$ OCOR 5又は $-C_2H_4$ NHCOR で表わされる基を表わし、 R^5 及び R^6 は炭化水素基を表わし、Xはアニオン性原子又はアニオン性基を表わす。)で表わされるカチオン性界面活性剤;及び、

(B) 成分として、ポリペプチド、蛋白質、ポリアミノ酸、又はこれらのN-アシル化物、エステル化物、若しくは加水分解物;及び/又は、(C) 成分として、カチオン性水溶性高分子を含有することを特徴とする毛髪処理剤組成物である。

[0005]

【発明の実施の形態】一般式(1)において、 R^1 は水素原子、メチル基、エチル基、ヒドロキシエチル基又はシクロヘキシル基を表わす。 R^1 が水素原子の場合は、一般式(1)で表わされる化合物は、便宜上、3級アミンの中和物を表わすものとする。

【0006】 R^2 はメチル基、エチル基、ヒドロキシエチル基、シクロヘキシル基を表わす。 R^3 はメチル基、エチル基、ヒドロキシエチル基、シクロヘキシル基又は $-C_2H_4$ OCO R^5 若しくは $-C_2H_4$ OCO R^5 で表わされる基を表わす。 R^4 は $-C_2H_4$ OCO R^5 又は $-C_2$ H $_4$ NHCO R^6 で表わされる基を表わす。

【0007】R⁵及びR⁶は、炭化水素基を表わし、好ま

しくはアルキル基又はアルケニル基である。 R^5 及び R^6 の炭素数は $6\sim2.4$ が好ましく、 $1.2\sim1.8$ がより好ましい。また、 R^5 及び R^6 は通常、 R^5 COOH又は R^6 C OOHで表わされる脂肪酸からカルボキシル基を除いた残基でもあり、 R^5 及び R^6 で表わされる基を上記のような条件とするには、一般式(1)で表わされる(A)成分を製造する際に、原料として使用する脂肪酸の組成を調整すればよい。

a kine i h

【0008】脂肪酸としては、例えば、酢酸、プロピオ ン酸、酪酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オ クタン酸、2-エチルヘキサン酸、ノナン酸、デカン 酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステア リン酸、アラキン酸、ベヘン酸、モンタン酸、リグノセ リン酸、ゾーマリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノ レン酸、ガドレン酸、エルカ酸、セラコレイン酸、リシ ノレイン酸、ヒドロキシステアリン酸等が挙げられる。 また、天然油脂から得られる混合脂肪酸であってもよ い。天然油脂としては、例えば、アマニ油、エノ油、オ イチシカ油、オリーブ油、カカオ脂、カポック油、白カ ラシ油、ゴマ油、コメヌカ油、サフラワー油、シアナッ ト油、シナキリ油、大豆油、茶実油、ツバキ油、コーン 油、ナタネ油、パーム油、パーム核油、ひまし油、ひま わり油、綿実油、ヤシ油、木ロウ、落花生油等の植物性 油脂; 馬脂、牛脂、牛脚脂、牛酪脂、豚脂、山羊脂、羊 脂、乳脂、魚油、鯨油等の動物性油脂が挙げられる。

【0000】一般式(1)で表わされる化合物のうち、 $-C_2H_4OCOR^5$ で表わされる基を1つ又は2つ有する化合物は、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、Nーメチルエタノールアミン、Nーメチルジエタノールアミン、Nーエチルジエタノールアミン等のアルカノールアミンと、脂肪酸をエステル化反応させた後に、4級化又は中和すれば得ることができる。

【0010】 $-C_2H_4$ NHCOR⁶で表わされる基を1つ又は2つ有する化合物は、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ジプロピレントリアミン、エチレンプロピレントリアミン等の1 級窒素原子を2 個有するポリアミンと、上記のような脂肪酸をアミド化反応させ、2 級窒素原子をアルキル化又はヒドロキシエチル化した後に、4 級化又は中和すれば得ることができる。

【0011】一般式(1)において、Xはアニオン性原子又はアニオン性基を表わす。アニオン性原子又はアニオン性基としては、例えば、塩素原子、臭素原子、よう素原子等のハロゲン原子;メチル硫酸基、エチル硫酸基、水酸基等が挙げられる。一般式(1)で表わされる化合物におけるXは、製造時に用いられる4級化剤又は中和剤に対応して決定される。4級化剤としては、例えば、塩化メチル、塩化エチル、塩化プロピル、臭化メチル、臭化エチル、臭化プロピル、硫酸ジメチル、硫酸ジエチル、エチレンオキサイド等が挙げられ、中和剤とし

ては、例えば、塩酸、硫酸、リン酸等の無機酸等が挙げ られる。

【0012】本発明の(B)成分は、ポリペプチド、蛋白質、ポリアミノ酸、又はこれらのNーアシル化物、エステル化物、若しくは加水分解物である。例えば、加水分解コラーゲン、Nーラウロイル加水分解コラーゲン、加水分解エラスチン、カゼイン、グルタチオン、小麦ペプチド、大豆ペプチド、ポリリジン、ポリグルタミン酸、ポリアスパラギン酸、部分Nーアシル化ポリリジン、部分エステル化ポリグルタミン酸、部分エステル化ポリアスパラギン酸等が挙げられ、なかでも加水分解コラーゲン、カゼイン、Nーラウロイル加水分解コラーゲン、部分Nーアシル化ポリリジンが好ましい。

【0013】本発明の(C)成分は、カチオン性水溶性 高分子である。カチオン性水溶性高分子としては、例え ば、塩化グリシジルトリメチルアンモニウム・ヒドロキ シセルロース、塩化ジアリルジメチルアンモニウム・ヒ ドロキシエチルセルロース等のカチオン化セルロース; グアーガム・塩化ヒドロキシプロピルトリメチルアンモ ニウム等のカチオン化グアーガム;ビニルピロリドン・ アルキルジアルキルアミノ (メタ) アクリレート共重合 体、ビニルピロリドン・ジメチルアミノメタクリレート 共重合体4級化物、アジピン酸・ジメチルアミノヒドロ キシプロピルジエチレントリアミン共重合体、アジピン 酸・エポキシプロピルジエチレントリアミン共重合体、 塩化ジメチルジアリルアンモニウムのホモポリマー、塩 化ジメチルジアリルアンモニウム・アクリルアミド共重 合体、アクリルアミド・βーメタクロイルオキシエチル トリメチルアンモニウムメチル硫酸塩共重合体、アミノ エチルアクリレートホスフェート・(メタ) アクリレー ト共重合体、ビニルピロリドン・ビニルイミダゾールの 第4級アンモニウム塩との共重合体、カチオン化シリコ ーン重合体等が挙げられる。なかでもカチオン化セルロ ース、カチオン化グアーガム、ビニルピロリドン・ジメ チルアミノメタクリレート共重合体4級化物、アジピン 酸・ジメチルアミノヒドロキシプロピルジエチレントリ アミン共重合体等が好ましい。

【0014】本発明の(B)成分又は(C)成分の中には、天然物由来の物があり、そのため、それらは特に人体に対する安全性や生分解性が良好なものとなっている。もちろん(B)成分又は(C)成分を含有する天然物を、そのまま(B)成分又は(C)成分として使用してもよい。

【0015】本発明の毛髪処理剤組成物中の(A)成分の含有量は、0.1~10質量%が好ましく、1~3質量%が更に好ましい。0.1質量%未満では、充分なコンディショニングが得られない場合があり、10質量%を越えると、添加量に見合う増量効果は得られない場合がある。

【0016】本発明の毛髪処理剤組成物中の(B)成分

の含有量は、0.01~20質量%が好ましく、0.1 ~10質量%が更に好ましい。0.01質量%未満では、充分なコンディショニング効果が得られない場合があり、20質量%を越えると、添加量に見合う増量効果は得られず、更に溶解性や使用感が悪くなる場合がある。

ه ۱۰ پاستان

【0017】本発明の毛髪処理剤組成物中の(C)成分の含有量は、0.01~20質量%が好ましく、0.1 ~10質量%が更に好ましい。0.01質量%未満では、充分なコンディショニング効果や増粘効果が得られない場合があり、20質量%を越えると、添加量に見合う増量効果は得られず、更に粘度が高くなりすぎる場合がある。

【0018】上記(A)成分は、本発明の毛髪処理剤組成物において必須成分であり、(B)成分及び(C)成分は、本発明において何れか一方のみを使用してもよいし、(B)成分と(C)成分とを併用してもよい。

【0019】本発明の毛髪処理剤組成物には、本発明の 効果を損なわない範囲で、通常毛髪処理剤組成物に使用 される他の成分を1種又は2種以上併用してもよい。例 えば、エタノール、2-プロパノール、プロピレングリ コール、セチルアルコール、ステアリルアルコール、ア ラキンアルコール、ベヘニルアルコール、カラナービル アルコール、セリルアルコール等の直鎖又は分岐のアル キル基又はアルケニル基を有する高級アルコール;流動 パラフィン、ワセリン、固形パラフィン等の炭化水素 類;液状ラノリン、ラノリン脂肪酸等のラノリン誘導 体:高級脂肪酸エステル類:ステアリン酸、ミリスチン 酸、ベヘン酸、イソステアリル酸、18-メチルイコサ ン酸、ヤシ油脂肪酸等の高級脂肪酸; アルキル基又はア ルケニル基を有する長鎖アミドアミン類の油脂類;ミン クオイル、オリーブ油等の動植物性油脂類;ジメチルポ リシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、アミノ 変性シリコーン、ポリエーテル変性シリコーン等のシリ コーン類;従来公知の第四級アンモニウム塩のようなカ チオン性界面活性剤;ノニオン性界面活性剤;グリセリ ン、尿素等の保湿剤;その他のカチオン性ポリマー、多 糖類等の高分子物質、αーヒドロキシカルボン酸類、色 素、香料、噴射剤、水、溶剤、キレート剤、pH調節 剤、防腐剤、抗フケ剤等が挙げられる。

【0020】本発明の毛髪処理剤組成物は、ヘアリンス、ヘアコンディショナー、ヘアトリートメント、ヘアパック、ヘアクリーム、スタイリングローション、スタイリングムース、ヘアムース、ヘアスプレー、シャンプー、洗い流さないコンディショニング剤、永久又は塩基性ヘアカラー、パーマ剤等に用いることができる。

[0021]

【実施例】以下、実施例により本発明を更に詳しく説明 する。尚、以下の実施例中、%は特に記載がない限り質 量基準である。

【0022】表1に示した本発明の(A)成分、下記の(B)成分及び/又は(C)成分を使用し、下記配合で毛髪処理剤組成物を調製した。毛髪処理剤組成物の、柔軟性、しっとり感、べとつきについて官能評価をした。更に、タンパク変性率を測定した。また、(A)成分については生分解性評価試験を行った。結果を表1、表2に示す。また、比較例として、塩化ステアリルトリメチルアンモニウム、塩化ジオレイルジメチルアンモニウムを(A)成分のかわりに使用した。

【0023】<(B)成分>

b-1:加水分解コラーゲン

b-2:カゼイン

b-3:N-ラウロイル加水分解コラーゲン

b-4:部分N-アシル化ポリリジン

【0024】<(C)成分>

c-1:カチオン化セルロース

c-2:カチオン化グアーガム

c-3:ビニルピロリドン・ジメチルアミノメタクリレ

ート共重合体4級化物

c-4:アジピン酸・ジメチルアミノヒドロキシプロピ ルジエチレントリアミン共重合体

【0025】<毛髪処理剤組成物の調製>以下の成分を加熱溶解後、80℃の精製水を攪拌しながら加えてヘアリンス毛髪処理剤組成物を得た。

(A)成分

所定量

セチルアルコール

精製水

3 %

プロピレングリコール

2.5% 所定量

(B) 及び/又は(C) 成分

残部

【0026】<官能評価>パネラー10人の毛髪を予め市販のシャンプーにより洗浄し、ヘアリンス組成物10gを塗布した。1分間放置した後40℃の流水で30秒間すすぎ、タオルで水分をふき取った後、ドライヤーで乾燥した。毛髪の手触りについて、パネラー10人による評価を行った。評価の基準は以下の基準で行なった。得られた結果を表1に示す。

【0027】・柔軟性評価基準

◎:未処理の毛髪に比べて非常に柔らかい。

〇:未処理の毛髪に比べて柔らかい。

△:未処理の毛髪と同程度である。

×:未処理の毛髪に比べて劣っている。

【0028】・しっとり感評価基準

◎:未処理の毛髪に比べて非常にしっとりしている。

〇:未処理の毛髪に比べてしっとりしている。

△:未処理の毛髮と同程度である。

×:未処理の毛髪に比べて劣っている。

【0029】・べとつき評価基準

〇:未処理の毛髪と同程度である。

△:未処理の毛髪に比べてややべとつきがある。

×:未処理の毛髪に比べてべとつきがある。

a de la companya de l

【0030】<生分解性評価試験>生分解性については、表1に示した(A)成分及び比較の4級アンモニウム塩のBOD5を、JIS-K0102に準じて測定した。

【0031】<タンパク変性率評価>150mMの硫酸ナトリウムを含有する50mMリン酸緩衝液に卵白アルブミンを溶解し、0.025%卵白アルブミン水溶液を作成した。次いで上記の方法で調製した毛髪処理剤組成物を0.025%卵白アルブミン水溶液で10倍に希釈

し、試験溶液を調製した。その後、試験溶液をGPCに て分析を行い、次式により、卵白アルブミンのピーク高 さの変化により、タンパク変性率を求めた。

タンパク変性率(%) = $(H0-Ht)/H0\times100$ H0=毛髪処理剤組成物を添加しないときのアルブミンピーク高さ

H t =毛髪処理剤組成物添加後24時間後のアルブミンピーク高さ

[0032]

表1

SX I							
	Rl	R ²	R3	R ⁴	R ⁵ 又はR ⁶	x-	BOD ⁵
a-l	-сн ₃	-сн ₃	-c ₂ H ₄ ocor ⁵	-c ₂ H ₄ ocor ⁵	牛脂脂肪酸/オレイン酸 =1/1 *2	C1 ⁻	1, 730
a-2	-сн ₃	-CH ₃	-с ₂ н ₄ осок ⁵	$-c_2H_4$ 0COR 5	ヤシ脂肪酸/オレイン酸 =1/1 *3	C1 ⁻	1, 51 0
a-3	-СН ₃	-CH ₃	-c ₂ н ₄ он	-c ₂ H ₄ ocor ⁵	牛脂脂肪酸/オレイン酸 =1/1 *2	C1 ⁻	1, 610
a-4	-СН3	-СН3	-с ₂ н ₄ он	-c ₂ H ₄ ocoR ⁵	牛脂脂肪酸残基	C1-	1, 640
a-5	-СН ₃	-с ₂ н ₄ он	-c ₂ н ₄ он	-c ₂ H ₄ ocor5	牛脂脂肪酸/オンイン酸 =1/1 *2	C1-	1, 740
a-6	-Сн3	-С ₂ н ₄ он	-с ₂ н ₄ он	-c ₂ H ₄ ocor ⁵	牛脂脂肪酸残基	C1 [−]	1, 690
a-7	-СН3	-cHex*1	-с ₂ н ₄ он	-c ₂ H ₄ ocor ⁵	ヤシ脂肪酸残基	C1	1, 550
a-8	-СН ₃	-cllex*1	-с ₂ н ₄ он	-c ₂ H ₄ ocor ⁵	ヤン脂肪酸/オレイン酸 =1/1 *3	Cl-	1, 580
a-9	-СН3	-С ₂ н ₄ он	-C2H4NHCOR6	-c ₂ H ₄ NHCOR ⁶	牛脂脂肪酸残基	Cl-	1, 220
a-10	–СН _З	-С ₂ н ₄ он	-c ₂ h ₄ nhcor ⁶	-c ₂ H ₄ NHCOR ⁶	大豆油脂肪酸残基	cī ·	1, 100
a-il	СН _З	-с ₂ н ₄ он	-c ₂ н ₄ nhcor ⁶	-c ₂ H ₄ NHCOR ⁶	/A油脂肪酸残基	C1	1, 250
a-12 塩化ステアリルトリメチルアンモニウム						440	
a-13 塩化ジオレイルジメチルイアンモニウム						520	

*1:シクロヘキシル基

*2:牛脂脂肪酸とオレイン酸をモル比1:1で混合し

た混合脂肪酸の残基

*3:ヤシ脂肪酸とオレイン酸をモル比1:1で混合し

た混合脂肪酸の残基

[0033]

表 2

الم الم الم الم الم

	(A)	(B)	(C)	タンパク変性率 (%)	柔軟性	しっとり感	べたつき
本発明品1	a-1:2%	b-1:0.5%	-	9	0	0	0
本発明品2	a-1:2%	-	c-1:0.5%	10	0	0	Δ
本発明品3	a-1:1%	b-3:0.2%	c-2:0.2%	6	0	0	Δ
本発明品4	a-2:2%	b-2:0.5%	1	3	0	0	0
本発明品5	a-3:2%	b-4:0.5%	ı	3	0	0	0
本発明品6	a-4:2%	-	c-1:0.5%	8	0	0	Δ
本発明品7	a-5:2%	1	c-3:0.5%	2	0	0	0
本発明品8	a-6:2%	b-1:0.5%	-	5	0	0	0
本発明品9	a-7:2%	ı	c-4:0.5%	3	0	0	Δ
本発明品10	a-8:2%	b-1:0.5%	-	7	0	0	0
本発明品11	a-9:2%	b-1:0.5%	-	7	0	0	0
本発明品12	a-9:2%	-	c-1:0.5%	5	0	0	0
本発明品13	a-9:1%	b-3:0.2%	c-2:0.2%	1	0	0	0
本発明品14	a-10:2%	b-3:0.2%	c-3:0.2%	3	0	0	Δ
本発明品15	a-11:2%	b-4:0.2%	c-4:0.2%	2	0	0	Δ
比較例1	a-12:2%	•	•	79	0	0	Δ
比較例2	a-12:2%	b-1:0.5%	1	81	0	0	Δ
比較例3	a-13:2%	-	-	67	0	Δ	0
比較例4	a-13:2%	-	c-1:0.5%	59	0	0	0
比較例5	a-1:2%	ı	-	15	Δ	Δ	0
比較例6	a-9:2%	-	-	14	Δ	Δ	0

[0034]

【発明の効果】本発明により、毛髪に与える柔軟性、しっとり感、なめらかさ等のコンディショニング性に優

れ、更に安全性や生分解性に**優**れた毛髪処理剤組成物を 提供することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 渡邉 紀子

東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電

化工業株式会社内

(72)発明者 梅澤 昌平

東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電化工業株式会社内

(72) 発明者 小宮 薫

東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電 化工業株式会社内

Fターム(参考) 4C083 AC072 AC122 AC691 AD091

AD092 AD131 AD132 AD351 AD352 AD411 AD412 AD431 AD432 BB06 BB34 CC31 CC39 DD23 DD27 EE03 EE06 EE07 EE10 EE28